

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 102 59 946.7

Anmeldetag: 20. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Gundula R o t h ,
Levenhagen/DE; Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. habil.
Walter T e w s , Greifswald/DE.

Bezeichnung: Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder
blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes
in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwie-
dergabe

IPC: C 09 K 11/75

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Wallner



4

Die Erfindung betrifft Leuchtstoffe sowie eine Leuchtstoffmischung und deren Anwendung bei der Konversion ultravioletter und blauer Strahlung von einem lichtemittierenden Bauelement, das als ein ultraviolett oder blau emittierenden Halbleiterelement oder Gasentladungslampe ausgeführt sein kann, in sichtbare weiße Strahlung mit einer sehr hohen Farbwiedergabe, die

5 der von natürlichen Lichtquellen oder Glühlampen nahezu gleichkommt.

Durch US 5998925 und US 6409938 sind weiß emittierende Halbleiterelemente bekannt, wobei das weiße Licht vorwiegend aus der Kombination einer blau emittierenden Halbleiterelement und einer Leuchtstoffbeschichtung mit dem gelb emittierenden Leuchtstoff YAG erzeugt wird, welches aus Yttrium-Aluminium-Granat besteht. Nachteil dieser Erfindungen ist, dass das

10 erzeugte weiße Licht nur eine ungenügende Farbwiedergabe und somit einen Farbwiedergabeindex $R_a < 80$ aufweist. Das weiße Licht bei den erzielten Farbtemperaturen oberhalb 6000 K wirkt sehr kalt, was vor allem am Fehlen weiterer Farbkomponenten liegt. Weißes Licht mit Farbtemperaturen unterhalb 5000 K lässt sich überhaupt nicht einstellen.

In der DE 10026435 A1 wird ein Leuchtstoff beschrieben, der es gestattet, blaue oder

15 ultraviolette Primärstrahlung in grünes Licht umzuwandeln, wobei eine Erhöhung des Farbwiedergabeindex R_a auf etwa 81 erfolgen kann, wenn gleichzeitig YAG als gelb emittierende Komponente in der Leuchtstoffmischung verwandt wird.

In DE 10026435 A1 und auch in WO 00/33389 und WO 00/33390 wird das RGB - Prinzip angewandt, um durch Kombination einer blauen, einer grünen sowie einer roten

20 Emissionsbande weißes Licht guter Qualität zu erzeugen. Immerhin lassen sich nach diesem Prinzip mit einer Gelbkomponente statt einer Rotkomponente weiß emittierende Halbleiterelemente mit einem Farbwiedergabeindex R_a zwischen 81 und 87 herstellen, wobei der Anteil des Frequenzbereichs einer Rotkomponente im Spektrum fast völlig fehlt.

In US 6084250 wird eine weiße LED auf der Grundlage von ultravioletter Primärstrahlung

25 beschrieben, die mit einer bestimmten Leuchtstoffmischung nach dem RGB - Prinzip einen Farbwiedergabeindex R_a bis zu 90 erreichen kann. In dieser Leuchtstoffmischung werden neben dem blau emittierenden Leuchtstoff BAM, der aus mit zweiwertigem Europium aktivierten Barium-Magnesium-Aluminat besteht, hauptsächlich sulfidische bzw. Eu(III) - aktivierte, rot emittierende Linienstrahler eingesetzt.

Aus US 6255670 sind ebenfalls jeweils eine Blaukomponente, eine Grünkomponente sowie

30 eine schmalbandige Rotkomponente zur Erzeugung weißen Lichtes bekannt.

Nachteil aller dieser Lehren ist, dass bei Anwendung des aus der Fernsehtechnik sowie der Allgemeinbeleuchtung bekannten RGB - Prinzips und einem Auffüllen des Spektrums mit einer Blaugrünkomponente nur ein Farbwiedergabeindex R_a von allerhöchstens 89 bis 90

erreicht werden kann, weil die notwendige breitbandige Rotkomponente und andere Emissionskomponenten, fehlen. Bei Anwendung des RGB-Prinzips und Einsatz einer schmalbandigen Eu(III) – aktivierten Rotkomponente mit Linienstruktur im Bereich zwischen etwa 610 nm – 625 nm lässt sich prinzipiell kein besseres weißes Licht erzeugen. Weiterhin ist bekannt, dass sulfidische Leuchtstoffe nicht über die notwendige Langzeitstabilität verfügen, so dass der Lichtstrom solcher Halbleiterelemente mit der Leuchtdauer stark abnimmt und die Lebensdauer der LED begrenzt.

Aufgabe dieser Erfindung sind geeignete Leuchtstoffe und auf deren Basis Leuchtstoffmischungen, die alle diese Nachteile beseitigen und die sich für die Verwendung als Mittel zur Konversion von ultravioletter und blauer Strahlung in weißes Licht bei primären lichtemittierenden Elementen mit einer Emission zwischen 300 nm und 500 nm eignen. Die Leuchtstoffe sollen Licht generieren, das in seiner Farbwiedergabe dem natürlichen oder Glühlampenlicht sehr nahe kommt, wobei mit der Farbwiedergabestufe Ia entsprechend der C.R.I. Norm ein Farbwiedergabeindex Ra größer als 90 erreicht werden soll.

Erfindungsgemäß werden zwei Wege zur Konversion ultravioletter und blauer Strahlung in sichtbare weiße Strahlung mit hoher Farbwiedergabe bei primären lichtemittierenden Bauelementen, die als Halbleiterelementen oder Gasentladungslampen ausgeführt sein können, vorgeschlagen,

1. Einsatz von Leuchtstoffen, die eine breitbandige Emission im orange-roten bzw. roten Spektralbereich oder aber eine schmalbandigere Emission im tiefroten Spektralbereich oberhalb 650 nm aufweisen, und

2. Einsatz einer mit diesen Leuchtstoffen hergestellten Leuchtstoffmischung mit einem breiten Emissionskontinuum zwischen etwa 380 nm und 780 nm, wobei bis zu 8 Leuchtstoffkomponenten in diesem Gemisch eingesetzt werden können. Durch die Überlagerung der verschiedenen Emissionsbanden werden solche Spektren erzeugt, deren Farbtemperaturen zwischen etwa 10000 K mit Farbe Blauweiß und 6500 K mit Farbe Tageslicht und Farbtemperatur bei etwa 3000 K mit der Farbe Warmweiß bis zu einer Farbtemperatur von 2000 K mit der Farbe rötlich-gelbes Abendlicht liegen, wobei gleichzeitig die Farbwiedergabestufe Ia eingehalten wird.

Zur Konversion ultravioletter und blauer Strahlung in sichtbare weiße Strahlung mit hoher Farbwiedergabe bei lichtemittierenden Bauelementen eignen sich Leuchtstoffe für den roten Spektralbereich, die aus Feststoffsystemen bestehen, die entweder eine Eigenlumineszenz aufweisen oder aber mit Mangan(IV) oder Titan(IV) aktiviert sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Konversion ultravioletter und blauer Strahlung in sichtbare weiße Strahlung mit hoher Farbwiedergabe bilden Systeme, in denen ein sogenannter Sensibilisator aus der Reihe Eu(II) und als Zweitaktivator Mn(II) Anwendung findet.

Als breitbandig emittierende Orange-, Orangerot- und Rotkomponenten oder aber im tiefroten Spektralbereich emittierende Leuchtstoffsysteme eignen sich:

Erdalkaliantimonate, Leuchtstoffe, die mit Mn(IV) aktiviert sind und Leuchtstoffe, die doppelt durch Eu und Mn aktiviert sind.

Die erfindungsgemäß geeigneten Erdalkaliantimonate und davon abgeleitete Systeme wie die Fluoroantimonate besitzen eine Eigenlumineszenz und lassen sich mit der allgemeinen Formel

10 $\text{Me}^{\text{I}}_x \text{Me}^{\text{II}}_y \text{Sb}_a \text{O}_b \text{X}_c$ beschreiben. Dabei bedeuten

Me^{I} ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Be, Mg, Eu, Mn, Sc, Y, La, Sm, Pr, Dy, Tb und

Me^{II} ein oder mehrere Elemente aus der Reihe Li, Na, K, Rb, Cs.

X steht für F, Cl, Br.

15 $x = 0$ bis 8

$y = 0$ bis 4

$0 < a < 16$

$0 < b < 64$

$0 \leq c \leq 4$

20 Sb ist teilweise ersetzbar durch V, Nb, Ta, P, As, Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Mo, W.

Die Emission der Antimonate und Fluoroantimonate erfolgt breitbandig im roten Spektralbereich mit Maxima zwischen etwa 600 nm und 670 nm bei Halbwertsbreiten von etwa 100 nm bis 150 nm.

Antimonate und Fluoroantimonate als Leuchtstoffe sind erfindungsgemäß

25 CaSb_2O_6 ,

$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$,

$(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Sb}_2\text{O}_6$,

$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Sb}_2\text{O}_7$,

$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$,

30 $\text{Ca}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$,

$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}_{0,5}\text{Cl}_{0,5}$,

$\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Sb}_2\text{O}_7$,

$\text{Ca}_{1,95}\text{Li}_{0,1}\text{Sb}_2\text{O}_7$,

$\text{Ca}_2(\text{Sb}_{1,95}\text{P}_{0,05})\text{O}_7$.

- Ca₂Sb_{1,98}Bi_{0,02}O₇,
- Ca_{1,95}Sr_{0,05}Sb_{1,98}Nb_{0,02}O₇,
- Ca_{1,98}Li_{0,02}Sb_{1,98}Si_{0,02}O₇,
- Ca_{1,98}K_{0,02}Sb_{1,98}Ge_{0,02}O₇,
- 5 Ca_{1,95}Mg_{0,04}Li_{0,01}Sb_{1,99}Ti_{0,01}O₇,
- MgSb₂O₆,
- MgSb₂O₆,
- Sr_{1,9}Zn_{0,1}Sb₂O₇,
- Ca_{1,96}Eu_{0,04}Sb₂O₇,
- 10 Ca_{0,97}Eu_{0,03}Sb₂O₆.

Zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe kommen erfindungsgemäß auch Antimonate, die mit Mangan(IV) – aktiviert sind, als Leuchtstoffe zur Anwendung. Diese Leuchtstoffe besitzen Emissionsbanden im tiefroten Spektralbereich zwischen etwa 600 nm und 700 nm oder mit einer schmalen strukturierten Emission zwischen etwa 650 und 660 nm.

Diese Leuchtstoffe sind beispielsweise

- CaSb₂O₆ : 0,01 Mn.,
- Mg₂Sb₂O₇ : 0,01 Mn,
- 20 Mg_{1,8}Li_{0,4}Sb₂O₆ : 0,01 Mn,
- Mg_{1,8}Li_{0,4}Sb₂O₆ : 0,01 Mn,
- (Ca,Sr)Sb₂O₇ : 0,01 Mn,
- Ca₂Sb₂O₆F : 0,01 Mn
- Ca₂(Sb_{1,98}Si_{0,02})O₇ : 0,01 Mn,
- 25 (Ca,Sr)Sb_{1,98}Ge_{0,02}O₇ : 0,01 Mn.

Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe aus Mangan(IV) – aktivierten Titanaten zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hohen Farbwiedergabe besitzen die allgemeinen Formel

30 $Me^I_x Me^{II}_y Ti_{1-a} O_4 X_m : Mn_z$.

Dabei bedeutet Me^I ein oder mehrere zweiwertige Kationen aus der Gruppe Ca, Sr, Ba, Eu, Be, Mg, Zn oder ein oder mehrere dreiwertige Kationen aus der 3. Gruppe des Periodensystems wie Sc, Y, La sowie Gd, Sm, Dy und Pr.

Me^{II} steht für ein oder mehrere einwertige Kationen aus der Gruppe der Alkalimetalle.

X bedeutet in der Formel ein Ion von F und Cl zum Ladungsausgleich.

$$0 < x \leq 4$$

$$0 \leq y \leq 4$$

$$0 \leq m \leq 4$$

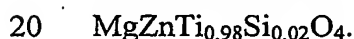
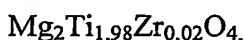
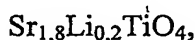
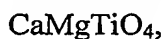
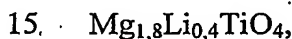
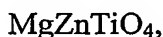
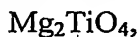
5 $0 \leq a < 4$

$$0 < z \leq 0,5$$

Mn steht für Mangan, das in einer Wertigkeit zwischen zwei und vier in das Gitter eingebaut ist.

10 Titan kann ganz oder teilweise durch Zr, Hf, Si, Ge und teilweise durch B, Al, Ga, In, P, Nb, Ta, V ersetzt werden, wobei ein entsprechender Ladungsausgleich im Kationenteilgitter bzw. durch den zusätzlichen Einbau von Halogen erfolgen muss.

Zur Anwendungen eignen sich die Leuchtstoffe aus Mangan(IV) – aktivierten Titanaten



Erfindungsgemäß eignen sich zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe auch Leuchtstoffe aus rot emittierende Mangan(IV) – aktivierte Silikat – Germanate mit der allgemeinen Formel



Dabei bedeuten

Me^{I} ein oder mehrere zwei- und / oder dreiwertige Metalle aus der 2. oder 3. Gruppe des Periodensystems und / oder ein Lanthanoidion aus der Gruppe Eu, Pr, Sm, Gd, Dy,

Me^{II} ein oder mehrere einwertige Kationen,

30 X steht für ein oder mehrere Anionen der Elemente Cl und F.

$$0 < w \leq 0,5$$

$$0 < x \leq 28$$

$$0 \leq y \leq 14$$

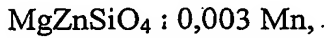
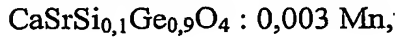
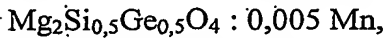
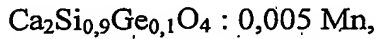
$$0 \leq m \leq 20$$

$$0 \leq a < 1$$

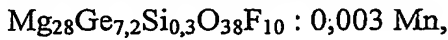
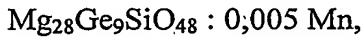
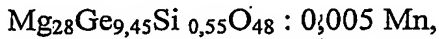
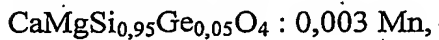
$$0 < z \leq 48.$$

Ge lässt sich ganz oder teilweise durch Si, Zr, Ti substituieren und / oder teilweise durch B, Al, Ga, P, V, Nb, Ta, W, Mo ersetzen.

5 Derartige Leuchtstoffe sind



10 $\text{MgSiO}_3 : 0,005 \text{ Mn},$

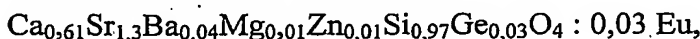
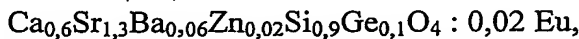


15 $\text{Mg}_{24}\text{Zn}_4\text{Ge}_{6,5}\text{SiO}_{38}\text{F}_{10} : 0,005 \text{ Mn}.$

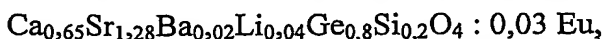
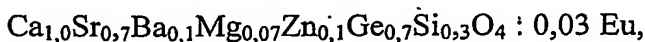
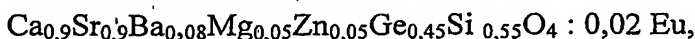
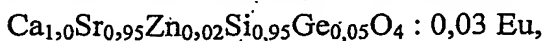
Als Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe eignen sich auch erfindungsgemäß orange bis orangerot emittierende Europium – aktivierte Silikat – Germanate mit einem breitbandigen

20 Emissionsspektrum von 588 nm bis 610 nm.

Diese Leuchtstoffe sind beispielsweise



25 $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,11}\text{Ba}_{0,04}\text{Be}_{0,01}\text{Li}_{0,1}\text{Si}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{O}_4 : 0,03 \text{ Eu},$



30 $\text{Ca}_{1,2}\text{Sr}_{0,7}\text{Ba}_{0,03}\text{Be}_{0,05}\text{Ge}_{0,05}\text{Si}_{0,99}\text{O}_4 : 0,02 \text{ Eu}.$

Als Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe eignen sich auch erfindungsgemäß rot leuchtende, mit

Mangan(IV) – aktivierten Aluminate oder orange leuchtenden, mit Mangan(II) – aktivierte Aluminate mit der allgemeinen Formel

$\text{Me}^{\text{I}}_x \text{Me}^{\text{II}}_y \text{Al}_m \text{O}_n$: Mn mit einfacher Spinellstruktur bis hin zu hexagonalen Strukturen.

Dabei bedeuten Me^{I} ein oder mehrere Elemente aus der 2. oder 3. Gruppe des Periodensystems und / oder ein oder mehrere Lanthanoidionen aus der Gruppe Eu, Pr, Sm, Gd, Dy, Ce.

Me^{II} sind ein oder mehrere einwertige Kationen.

$$0 < x \leq 8$$

$$0 \leq y \leq 4$$

$$0 < m \leq 16$$

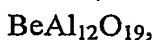
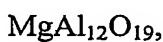
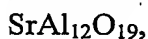
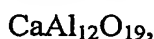
$$10 \quad 0 < n < 27$$

$$0 < z \leq 0,5$$

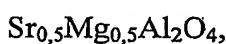
Al ist ganz oder teilweise durch B und / Ga sowie oder und /oder teilweise durch P, V, Nb, Ta, Si, Ge, W, Mo ersetzbar.

Derartige Leuchtstoffe sind

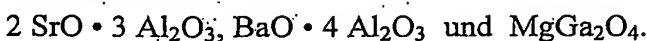
$$15 \quad \text{MgAl}_2\text{O}_4,$$



$$20 \quad \text{SrAl}_2\text{O}_4,$$



$$25 \quad \text{Sr}_2\text{MgAl}_{16}\text{O}_{27},$$



Erfindungsgemäß eignen sich zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe auch Leuchtstoffe, die aus Europium-

30 Mangan doppelt aktivierten Leuchtstoffen bestehen, wobei die gelb bis rot erfolgende Emission des Mangan(II)-Ions als getrennte Emissionsbande oder Schulter im langwelligen Bereich der Primäremission durch einen Primäraktivator, dessen Emissionsbande wenigstens eine charakteristische Anregungsbande des Mangans(II) überlappt, sensibilisiert ist und die Eu-Emission im blauen bis grünen Spektralbereich erfolgt.

Das sind Leuchtstoffe aus Borat-Silikat-Phosphat, aktiviert mit Europium und Mangan mit der allgemeinen Formel $\text{Me}^{\text{I}}_x\text{Me}^{\text{II}}_y(\text{B}, \text{Si}, \text{P})_a\text{O}_n\text{X}_m : \text{Eu}, \text{Mn}$.

Dabei bedeutet Me^{I} ein oder mehrere Elemente aus der 2. und / oder 3. Gruppe des Periodensystems und / oder ein oder mehrere Lanthanoidionen aus der Gruppe Eu, Pr, Sm, Gd,

5 Dy, Ce und Me^{II} bedeutet ein oder mehrere einwertige Kationen.

X steht für Cl, F, Br.

$$0 \leq x \leq 10$$

$$0 \leq y \leq 12$$

$$0 < a \leq 6$$

10 $0 \leq m \leq 16$

$$0 < n \leq 24$$

B lässt sich ganz oder teilweise durch P, Si, Ga, Al und teilweise durch V, Nb, Ta, Ge, W und Mo ersetzen.

Als derartige Leuchtstoffe kommen beispielsweise zur Anwendung:

15 $\text{SrBaP}_2\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Sr}_2\text{P}_{1,68}\text{B}_{0,32}\text{O}_{7,84} : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{Si}, \text{P}, \text{Ge})_2\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn},$

20 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaCl}_2 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Ba}_{1,3}\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Si}_{1,9}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Ba}_{2,8}\text{MgSi}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn},$

25 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_{1,6}\text{Ge}_{0,4}\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Ba}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ge}_{1,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Ba}_3\text{MgSi}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{BaZrO}_3 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn},$

30 $\alpha - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16} : \text{Eu}, \text{Mn},$

$\text{Ba}_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}, \text{Mn}.$

Durch die Anwendung der neuen Leuchtstoffe oder mehrerer der neuen Leuchtstoffe mit verschiedenen Emissionsbanden als Komponenten in einer Mischung zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit der Farbwiedergabestufe Ia und mit einem Farbwiedergabeindex $R_a > 90$, so auch bei der Herstellung von weiß emittierenden LED eignen sich diese LED auch erfindungsgemäß als Hintergrundbeleuchtungseinrichtungen sowie zur Wohnraum- und Möbelbeleuchtung, in der Fotografie und Mikroskopie, in der Medizintechnik, bei der Beleuchtungstechnik in Museen und weiterhin dort, wo es auf eine möglichst farbgetreue Wiedergabe ankommt.

10

Die Erfindung soll nachstehend anhand verschiedener Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Dabei stellen dar:

- Fig. 1: ein Emissionsspektrum vom Leuchtstoff Ca-Fluoroantimonat,
- Fig. 2: ein Emissionsspektrum vom Leuchtstoff Ca-Pyroantimonat,
- 15 Fig. 3: ein Emissionsspektrum vom Leuchtstoff $Mg_{1,8}Li_{0,4}Sb_2O_6 : 0,01 Mn(IV)$
- Fig. 4: ein Emissionsspektrum vom Leuchtstoff Mg-Titanat : Mn(IV)
- Fig. 5: ein Emissionsspektrum vom Leuchtstoff $Ca_{0,6}Sr_{1,2}Ba_{0,1}Zn_{0,08}Si_{0,95}Ge_{0,05}O_4 : 0,02 Eu$,
- Die Fig. 6 bis Fig. 11 zeigen jeweils ein Emissionsspektrum einer Leuchtstoffmischung in Kombination mit einem UVA-emittierenden Primärelement, wobei
- 20 Fig. 6: bei einer Farbtemperatur von 9700 K und $R_a = 98$,
- Fig. 7: bei einer Farbtemperatur von 6500 K und $R_a = 99$,
- Fig. 8: bei einer Farbtemperatur von 5400 K und $R_a = 99$,
- Fig. 9: bei einer Farbtemperatur von 4100 K und $R_a = 99$,
- Fig. 10: bei einer Farbtemperatur von 2870 K und $R_a = 99$,
- 25 Fig. 11: bei einer Farbtemperatur von 2250 K und $R_a = 99$,
- Fig. 12: ein Emissionsspektrum einer weiß emittierenden LED bei Kombination einer blau emittierenden LED mit einer erfindungsgemäßen Leuchtstoffmischung bei einer Farbtemperatur von 6500 K und einem $R_a = 95$.

Erfindungsgemäß wird zur Konversion ultravioletter und blauer Strahlung in sichtbare weiße Strahlung mit hoher Farbwiedergabe bei LED oder anderen primären lichtemittierenden Elementen vorgeschlagen, Leuchtstoffe einzusetzen, die eine breitbandige Emission im orange-roten bzw. roten Spektralbereich oder aber eine schmalbandigere Emission im tiefroten Spektralbereich oberhalb 650 nm aufweisen. Auch eignet sich zur Konversion von ultravioletter und blauer Strahlung in sichtbare weiße Strahlung der Einsatz einer Leuchtstoffmischung, die

30

aus bis zu 8 emittierenden Leuchtstoffkomponenten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Orange- und Rotkomponenten besteht und ein breites Emissionskontinuum zwischen den Farbwellenlängen 380 nm und 780 nm besitzt.

Als Leuchtstoffe für den breitbandig orangeroten oder roten Spektralbereich oder aber für den tiefroten schmalen Spektralbereich eignen sich hervorragend Feststoffsysteme der Erdalkaliantimonate und abgeleitete Systeme wie die Fluoroantimonate, die entweder eine Eigenlumineszenz aufweisen oder aber mit Mangan (IV) oder Titan(IV) aktiviert sind.

Eine weitere Möglichkeit bilden Systeme, in denen ein sogenannter Sensibilisator aus der Reihe Eu(II) und als Zweitaktivator Mn(II) verwendet wird.

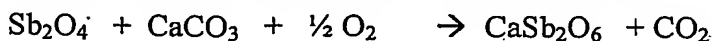
Nachfolgend wird die Herstellung der Leuchtstoffe zur Konversion ultravioletter und blauer Strahlung in sichtbare weiße Strahlung mit hoher Farbwiedergabe bei LED oder anderen primären lichtemittierenden Elementen beschrieben:

Erdalkaliantimonate

Die Präparation der Erdalkaliantimonate erfolgt aus den Oxiden, Carbonaten oder anderen Verbindungen, deren thermische Zersetzung Metalloxide ergeben, sowie Halogeniden der entsprechenden Metalle.

Stellvertretend auch für die anderen Antimonatleuchtstoffe wird die Herstellung der Grundverbindungen Ca-Metaantimonat, Ca-Pyroantimonat und Ca-Fluoroantimonat mit Calcium als Kation beschrieben.

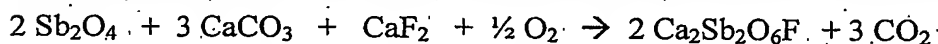
Calciummetaantimonat CaSb_2O_6 wird aus Antimontetroxid und Calciumcarbonat durch Glühung an Luft bzw. oxidierender Atmosphäre, die aus 50 % Stickstoff und 50 % Sauerstoff besteht, in zwei Stufen mit Glühung der stöchiometrisch zusammengesetzten Ausgangsmischung für 1 h bei einer Temperatur von 985 °C und anschließende Glühung des homogenisierten Zwischenproduktes für 8 h bei einer Temperatur von 1200 °C hergestellt. Es vollzieht sich die Reaktion gemäß der Gleichung



Das danach erhaltene Produkt wird zerkleinert und gewaschen, wobei nicht umgesetzte Oxide herausgelöst werden. Der Leuchtstoff besitzt nach Trocknen und Sieben eine schwach gelbliche Färbung.

Unter analogen Bedingungen erfolgt die Darstellung des Calciumpyroantimonates $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, wobei entsprechend der Reaktionsgleichung die Menge an Calciumcarbonat verdoppelt wird.

Die Synthese des Calciumfluoroantimonates $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}_2$ wird ähnlich durchgeführt, wobei die erste Glühung eine Temperatur von 975 °C und die zweite Glühung eine Temperatur von 1175 °C betrug. Als vereinfachte Reaktionsgleichung lässt sich schreiben



- 5 Ca- Metaantimonat und Ca- Pyroantimonat kristallisieren danach in einem orthorhombischen Gitter, während Ca-Fluoroantimonat in Übereinstimmung mit AIA (JECS 110 (1963)1048 eine gestörte Pyrochlorstruktur aufweist.

Die Emission der dargestellten Antimonate und Fluoroantimonate erfolgt breitbandig im roten Spektralbereich mit Maxima zwischen etwa 620 nm und 670 nm bei Halbwertsbreiten von etwa 100nm bis 150 nm.

Fig. 1 stellt das Emissionsspektrum des Leuchtstoffes Ca-Fluoroantimonat dar. Im Fig. 2 ist das Emissionsspektrum des Leuchtstoffes Ca-Pyroantimonat wiedergegeben.

- Prinzipiell lässt sich ein Teil des Antimons durch andere 5-wertige Elemente wie V, Nb, Ta, P, As und Bi problemlos austauschen, wobei die Reaktionsbedingungen unverändert bleiben. Die betreffenden Elemente werden dabei in Form ihrer Oxide bzw. in Form von Verbindungen, die bei der thermischen Zersetzung Oxide bilden, zugesetzt.

Bei Einbau von 4-wertigen Säurebildnern wie Ti, Zr, Hf, Si, Ge wird der Ladungsausgleich durch gleichzeitige Zugabe einwertiger Metallionen erreicht, während bei Einbau von Mo und W dreiwertige Kationen mit Vorteil zugesetzt werden können.

- 20 Weiterhin muss bei Einsatz dreiwertiger Kationen auf einen Ladungsausgleich durch einwertige Metallionen oder zusätzliche Halogenatome geachtet werden.

In Tab. 1 sind die Emissionseigenschaften der Antimonatleuchtstoffe dargestellt.

| Leuchtstoff | Körperfarbe | Emissions- maximum [nm] | Halbwertsbreite [nm] | Bemer- kungen |
|---|---------------|-------------------------------|-------------------------|------------------|
| $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ | gelblich-weiß | 620 | > 130 | Fig. 1 |
| $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ | gelblich | 640 | > 140 | Fig. 2 |
| $(\text{Ca},\text{Sr})\text{Sb}_2\text{O}_6$ | weißlich-gelb | 638 | > 150 | |
| $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ | weißlich-gelb | 645 | > 150 | |
| CaSb_2O_6 | gelblich-weiß | 635 | > 150 | |
| $\text{Ca}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ | gelblich | 618 | > 140 | |
| $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}_{0,5}\text{Cl}_{0,5}$ | gelblich | 628 | > 150 | |
| $\text{Ca}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Sb}_2\text{O}_7$ | gelblich | 643 | > 130 | |

| Leuchtstoff | Körperfarbe | Emissions- maximum [nm] | Halbwertsbreite [nm] | Bemer- kungen |
|--|---------------|-------------------------------|-------------------------|---|
| $\text{Ca}_{1,95}\text{Li}_{0,1}\text{Sb}_2\text{O}_7$ | gelblich | 650 | > 130 | |
| $\text{Ca}_2(\text{Sb}_{1,95}\text{P}_{0,05})\text{O}_7$ | gelblich | 625 | > 140 | |
| $\text{Ca}_2\text{Sb}_{1,98}\text{Bi}_{0,02}\text{O}_7$ | gelblich | 630 | > 150 | |
| $\text{Ca}_{1,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Sb}_{1,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_7$ | gelblich | 635 | > 140 | |
| $\text{Ca}_{1,98}\text{Li}_{0,02}\text{Sb}_{1,98}\text{Si}_{0,02}\text{O}_7$ | gelblich | 622 | > 130 | |
| $\text{Ca}_{1,98}\text{K}_{0,02}\text{Sb}_{1,98}\text{Ge}_{0,02}\text{O}_7$ | gelblich | 640 | > 150 | |
| $\text{Ca}_{1,95}\text{Mg}_{0,04}\text{Li}_{0,01}\text{Sb}_{1,99}\text{Ti}_{0,01}\text{O}_7$ | gelb | 635 | > 130 | |
| MgSb_2O_6 | weißlich-gelb | 625 | > 120 | |
| $\text{Sr}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Sb}_2\text{O}_7$ | gelblich-weiß | 628 | > 140 | |
| $\text{Ca}_{1,96}\text{Eu}_{0,04}\text{Sb}_2\text{O}_7$ | weißlich-gelb | 585 - 625 | > 140 + 10 | Linien- emission von Eu^{3+} |
| $\text{Ca}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{Sb}_2\text{O}_6$ | weißlich-gelb | 585 - 625 | > 140 + 10 | |

Tab. 1

Leuchtstoffe mit Mangan(IV) als Aktivator:

- 5 Die rot emittierenden Mn(IV) – aktivierten Leuchtstoffsysteme eignen sich ebenfalls zur erfindungsgemäßen Anwendung bei der weißen LED und für Hintergrundbeleuchtungen, bei der Wohnraum- und Möbelbeleuchtung, in der Fotografie und Mikroskopie, in der Medizintechnik, bei der Beleuchtungstechnik in Museen und weiterhin dort, wo es auf eine möglichst farbgetreue Wiedergabe ankommt.
- 10 Neben Antimonaten als Matrix, deren Darstellung und Formel bereits beschrieben ist, eignen sich auch rot emittierende Mn(IV) – aktivierte Leuchtstoffsysteme aus Titanaten, Silikat-Germanaten und Aluminaten zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hohen Farbwiedergabe.
- Bei der Herstellung aller Mangan(IV)-aktivierten Leuchtstoffe werden die Ausgangsmaterialien wie Oxide, Carbonate und Halogenide sowie Mangan(IV)-oxid gemischt und anschließend bei hohen Temperaturen oberhalb 1200 °C mehrere Stunden oxidierend in Luft oder Sauerstoff gebrannt. Ein zweiter Glühprozess nach erfolgter Zwischenhomogenisierung erhöht die Qualität der erhaltenen Produkte, die alle eine gelblich-weiße bis gelblichgrüne Färbung aufweisen, ein Zeichen dafür, dass langwellige UV-Strahlung oder blaues Licht absorbiert wird. Die weitere Verarbeitung wie Zerkleinern des Glühkuchens, Waschen und Sieben erfolgt wie bei den bekannten Leuchtstoffpräparationen..
- 20

Alle Mangan(IV) – aktivierten Leuchtstoffe weisen Emissionsbanden im roten Spektralbereich zwischen etwa 620 nm und 700 nm auf oder aber besitzen eine schmale strukturierte Emission zwischen etwa 650 und 660 nm.

Tab. 2 zeigt die Emissionseigenschaften der Mangan(IV) – aktivierten Antimonate am Beispiel einiger ausgewählter Leuchtstoffe.

| Leuchtstoff | Körperfarbe | Emissions- maximum [nm] | Halbwertsbreite [nm] |
|--|-------------|-------------------------------|-------------------------|
| $\text{CaSb}_2\text{O}_6 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelb | 658 | 22 |
| $\text{Mg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelb | 653 | 25 |
| $\text{Mg}_{1,8}\text{Li}_{0,4}\text{Sb}_2\text{O}_6 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelb | 648 | 30 |
| $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Sb}_2\text{O}_7 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelb | 655 | 25 |
| $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F} : 0,01 \text{ Mn}$ | gelb | 657 | 21 |
| $\text{Ca}_2(\text{Sb}_{1,98}\text{Si}_{0,02})\text{O}_7 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelb | 656 | 23 |
| $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Sb}_{1,98}\text{Ge}_{0,02}\text{O}_7 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelb | 658 | 22 |

Tab. 2.

Die Leuchtstoffe der mit Mangan(IV) aktivierten Titanate sind in Tab. 3 dargestellt. Die Emissionswerte dieser Leuchtstoffe werden durch Anwendung einer vollständig oxidierenden Glühung erzielt.

| Leuchtstoff | Körperfarbe | Emissions- maximum [nm] | Halbwerts- breite [nm] | Bemerkungen |
|--|-------------|-------------------------------|------------------------------|-------------|
| $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | gelb | 658 | 28 | Fig. 5 |
| $\text{MgZnTiO}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | ockergelb | 650 | 30 | |
| $\text{Mg}_{1,8}\text{Li}_{0,4}\text{TiO}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | ockergelb | 648 | 35 | |
| $\text{MgBeTiO}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | gelb | 656 | 28 | |
| $\text{CaMgTiO}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | gelb | 657 | 23 | |
| $\text{Sr}_{1,8}\text{Li}_{0,2}\text{TiO}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | gelb | 656 | 24 | |
| $\text{Mg}_2\text{Ti}_{1,98}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | gelb | 657 | 23 | |
| $\text{MgZnTi}_{0,98}\text{Si}_{0,02}\text{O}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | gelb | 658 | 25 | |

Tab. 3

Im Fall einer unvollständigen Oxidation wird bei den Leuchtstoffen eine andere oder zusätzliche Emissionsbande erzielt, die zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Sie können ebenfalls Verwendung bei der Herstellung weiß strahlenden Bauelementen finden.

Die Leuchtstoffe Mangan(IV) – aktivierte Silikat – Germanate und deren Eigenschaften sind in

5 Tab. 4 dargestellt.

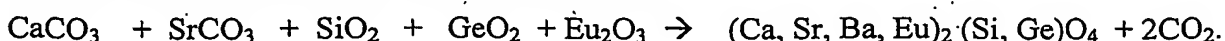
| Leuchtstoff | Körperfarbe | Emissions- maximum [nm] | Halbwerts- breite [nm] |
|---|---------------|-------------------------------|------------------------------|
| $\text{Ca}_2\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | gelblich | 658 | 23 |
| $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_4 : 0,005 \text{ Mn}$ | gelb | 655 | 28 |
| $\text{CaSrSi}_{0,1}\text{Ge}_{0,9}\text{O}_4 : 0,003 \text{ Mn}$ | gelb | 657 | 26 |
| $\text{MgZnSiO}_4 : 0,003 \text{ Mn}$ | gelb | 659 | 25 |
| $\text{MgSiO}_3 : 0,005 \text{ Mn}$ | weißlich-gelb | 660 | 23 |
| $\text{CaMgSi}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{O}_4 : 0,003 \text{ Mn}$ | gelb | 658 | 26 |
| $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{9,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_{48} : 0,005 \text{ Mn}$ | gelblich | 658 | 25 |
| $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_9\text{SiO}_{48} : 0,005 \text{ Mn}$ | gelblich | 659 | 26 |
| $\text{Mg}_{28}\text{Ge}_{7,2}\text{Si}_{0,3}\text{O}_{38}\text{F}_{10} : 0,003 \text{ Mn}$ | gelblich | 660 | 26 |
| $\text{Mg}_{24}\text{Zn}_4\text{Ge}_{6,5}\text{SiO}_{38}\text{F}_{10} : 0,005 \text{ Mn}$ | gelblich | 661 | 27 |

Tab. 4

10 Mit ternären Verbindungen, die Calcium sowie weiter kleinere Kationen enthalten, sind
 15 erfundungsgemäß Leuchtstoffe aus Silikat – Germanat mit einer breitbandigen orange bis
 orangerote Emissionsbande herstellbar, wenn auf eine Manganaktivierung verzichtet wird und
 anstelle von Mangan Europium als Aktivator eingebaut ist. Bei der Anwendung in LED werden
 dadurch sehr hohe Farbwiedergaben mit einem Farbwiedergabeindex $R_a > 95$ erzielt.

15

Die Herstellung der Leuchtstoffe Europium(II) - aktivierte Silikat – Germanate erfolgt durch
 Festkörperreaktion im Zeitraum von 3 - 5 Stunden bei Temperaturen zwischen 1200 °C und
 1300 °C in reduzierender Atmosphäre aus $\text{N}_2 / \text{H}_2 = 9 : 1$ aus den Oxiden und Carbonaten der
 20 entsprechenden Metalle nach Reaktionsgleichung



Der erhaltene Rohleuchtstoff wird gewaschen und gesiebt und besitzt orthorhombische Struktur.

Diese Leuchtstoffe Europium(II) – aktivierten Silikat – Germanate und deren Emissionseigenschaften sind in Tab. 5 dargestellt.

| Leuchtstoff | Körperfarbe | Emissions- maximum [nm] | Halbwerts- breite [nm] |
|---|-------------|-------------------------------|------------------------------|
| $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{1,3}\text{Ba}_{0,06}\text{Zn}_{0,02}\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4 : 0,02 \text{ Eu}$ | gelb-orange | 592 | 122 |
| $\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{1,2}\text{Ba}_{0,1}\text{Zn}_{0,08}\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{O}_4 : 0,02 \text{ Eu}$ | gelb-orange | 594 | 120 |
| $\text{Ca}_{0,61}\text{Sr}_{1,3}\text{Ba}_{0,04}\text{Mg}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{Si}_{0,97}\text{Ge}_{0,03}\text{O}_4 : 0,03 \text{ Eu}$ | orange | 600 | 126 |
| $\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,11}\text{Ba}_{0,05} \text{Be}_{0,01}\text{Li}_{0,1}\text{Si}_{0,99}\text{Ge}_{0,01}\text{O}_4 : 0,03 \text{ Eu}$ | orange-rot | 608 | 131 |
| $\text{Ca}_{1,0}\text{Sr}_{0,95}\text{Zn}_{0,02}\text{Si}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{O}_4 : 0,03 \text{ Eu}$ | orange | 605 | 128 |
| $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,9}\text{Ba}_{0,08}\text{Mg}_{0,05}\text{Zn}_{0,05}\text{Ge}_{0,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_4 : 0,02 \text{ Eu}$ | gelb | 589 | 118 |
| $\text{Ca}_{1,0}\text{Sr}_{0,7}\text{Ba}_{0,1}\text{Mg}_{0,07}\text{Zn}_{0,1}\text{Ge}_{0,7}\text{Si}_{0,3}\text{O}_4 : 0,03 \text{ Eu}$ | orange-rot | 607 | 138 |
| $\text{Ca}_{0,65}\text{Sr}_{1,28}\text{Ba}_{0,02}\text{Li}_{0,04}\text{Ge}_{0,8}\text{Si}_{0,2}\text{O}_4 : 0,03 \text{ Eu}$ | orange | 601 | 125 |
| $\text{Ca}_{1,2}\text{Sr}_{0,7}\text{Ba}_{0,03}\text{Be}_{0,05}\text{Ge}_{0,05}\text{Si}_{0,99}\text{O}_4 : 0,02 \text{ Eu}$ | gelb-orange | 598 | 138 |

Tab. 5

Mangan(IV) – aktivierte Aluminatleuchtstoffe

Die Möglichkeit, effizient rot oder orange leuchtende Systeme zu erhalten, erstreckt sich vom einfachen Spinell bis hin zu Aluminaten mit Magnetoplumbitstruktur oder anderen hexagonalen Strukturen. Bei Unvollständigkeit der Oxidation entstehen Leuchtstoffe, die bei kürzer wellig erfolgreicher Emission ebenfalls als Strahlungskonverter in LED eingesetzt werden können.

Tab. 6 zeigt einige Mangan(IV) – aktivierte Aluminatleuchtstoffe und deren Emissionseigenschaften auf.

| Leuchtstoff | Körperfarbe | Emissions- maximum [nm] | Halbwerts- breite [nm] | Bemerkungen |
|---|---------------|-------------------------------|------------------------------|---|
| $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : 0,01 \text{ Mn}$ | pink | 670 | 20 | Spinellstruktur |
| $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} : 0,01 \text{ Mn}$ | pink | 660 | 28 | $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur |
| $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich-weiß | 659 | 27 | $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur |
| $\text{MgAl}_{12}\text{O}_{19} : 0,01 \text{ Mn}$ | röse | 678 | 20 | $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur |
| $\text{BeAl}_{12}\text{O}_{19} : 0,01 \text{ Mn}$ | weißgelb | 679 | 21 | $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur |
| $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich | 665 | 22 | Spinellstruktur |
| $\text{Sr}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich | 660 | 23 | Spinellstruktur |
| $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich | 657 | 21 | |
| $\text{Mg}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{17} : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich-weiß | 658 | 23 | hexagonal |
| $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17} : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich-weiß | 660 | 24 | hexagonal |
| $\text{Sr}_2\text{MgAl}_{16}\text{O}_{27} : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich-weiß | 658 | 22 | hexagonal |
| $2 \text{ SrO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich-weiß | 660 | 21 | kubisch |
| $\text{BaO} \cdot 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich-weiß | 665 | 23 | orthorhombisch |
| $\text{MgGa}_2\text{O}_4 : 0,01 \text{ Mn}$ | gelblich-weiß | 670 | 23 | Spinellstruktur |

Tab. 6

Europium-Mangan doppelt aktivierte Leuchtstoffe

Die gelb bis rot erfolgende Emission des Mangan(II)-Ions als getrennte Emissionsbande oder Schulter im langwelligen Bereich der Primäremission muss durch einen Primäraktivator, dessen Emissionsbande wenigstens eine charakteristische Anregungsbande des Mangan(II) überlappt, sensibilisiert werden, das heißt, die Eu-Emission muss im blauen bis blaugrünen Spektralbereich erfolgen. Erfindungsgemäß wurden dabei die folgenden Verbindungen synthetisiert, die zuvor noch nicht in LED eingesetzt wurden. Alle diese Verbindungen lassen sich weiterhin erfindungsgemäß auch als Blau- bis Grünkomponenten, je nach gewählter Zusammensetzung, verwenden.

Leuchtstoffe aus Borat-Silikat-Phosphat, aktiviert mit Europium und Mangan. Ihre Emissionseigenschaften sind in Tab. 7 dargestellt.

| Leuchtstoffe | Körperfarbe | Emissions- maximum nm | Halbwerts breite nm | Bemerkungen |
|---|---------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------|
| $\text{SrBaP}_2\text{O}_7 : \text{Eu, Mn}$ | weißlich | 425, 530 | 30, 60 | |
| $\text{Sr}_2\text{P}_{1,68}\text{B}_{0,32}\text{O}_{7,84} : \text{Eu, Mn}$ | gelblich | 480, 520 | 85, 60 | |
| $\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4 : \text{Eu, Mn}$ | gelblich-grün | 490, 540 | 70, 50 | |
| $\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{Si,P,Ge})_2\text{O}_8 : \text{Eu, Mn}$ | gelblich-weiß | 435, 670 | 90, 70 | |
| $(\text{Sr,Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu, Mn}$ | weiß | 400, 620 | 25, 70 | |
| $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu, Mn}$ | gelblich-grün | 447, 520 | 32, 40 | |
| $(\text{Ba,Ca,Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu, Mn}$ | gelblich-grün | 480, 580 | | |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaCl}_2 : \text{Eu, Mn}$ | gelblich-grün | 465, 570 | 60, 40 | Spodiositstruktur |
| $\text{Ba}_{1,3}\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Si}_{1,9}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_8 : \text{Eu, Mn}$ | weißgelb | 445, 670 | | |
| $\text{Ba}_{2,8}\text{MgSi}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_8 : \text{Eu, Mn}$ | gelblich | 440, 625 | | |
| $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_{1,6}\text{Ge}_{0,4}\text{O}_7 : \text{Eu, Mn}$ | | 445, 630 | | |
| $\text{Ba}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ge}_{1,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_7 : \text{Eu, Mn}$ | | 505 und Schulter | | |
| $\text{Ba}_3\text{MgSi}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_8 : \text{Eu, Mn}$ | | 450, 670 | | |
| BaZrO_3 | | 530 | | |
| $\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8 : \text{Eu, Mn}$ | | 415, 520 | | |
| $\alpha - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu, Mn}$ | | 417, 510 | | |
| $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16} : \text{Eu, Mn}$ | | 491 | | |
| $\text{Ba}_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}$ | | 590 | | |

Tab. 7

Mit den erfindungsgemäßen Leuchtstoffen lassen sich Leuchtstoffmischungen entwickeln, die es gestatten, weiße LED mit einem kontinuierlichen Spektrum im Bereich der sichtbaren Strahlung zu produzieren, wobei bis zu 8 einzelne Spektren im Bereich zwischen 380 nm und 780 nm überlagert werden. Damit können alle Lichtfarben von Tageslicht bis warmweiß mit

Farbtemperaturen von etwa 10000 K bis 2000 K und bis zu einem Farbwiedergabeindex $R_a = 99$ realisiert werden.

Die Emissionsspektren einiger weißer LED unter Verwendung erfindungsgemäßer Leuchtstoffmischungen sind in den Fig. 6 bis Fig. 12 dargestellt.

5

Die Grundlage für die Anwendung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe bei der Herstellung der weißes Licht emittierenden Bauelemente besteht im definierten Mischen der einzelnen Emissionsspektren der Leuchtstoffe mit dem Primärspektrum eines herkömmlichen ultraviolett oder blau emittierenden Bauelementes unter Berücksichtigung der Eigenabsorption der Einzelkomponenten.

10

Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe und deren Mischungen führen bei ihrem Einsatz in blau oder UV emittierenden Bauelementen bei hoher Effizienz zu qualitativ neuem weißen Licht mit einem Spektrum, das natürlichem Licht bzw. Glühlampenlicht nahe kommt. Derartige weiß emittierende Beleuchtungselemente sollten bevorzugt dort zur Anwendung kommen, wo es nicht nur auf die Farbwiedergabestufe Ia, sondern auf eine solche Farbwiedergabe ankommt, die einer Betrachtung unter natürlichem oder Glühlampen- bzw. Halogenlampenlicht gleichkommt.

15

Patentanspruch

1. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer emittierenden Komponente, gebildet aus Feststoffsystemen der Erdalkaliantimonate und abgeleiteten Systemen wie den Fluoroantimonaten, die eine Eigenlumineszenz aufweisen, oder aus Mangan (IV) aktivierten Antimonaten, Titanaten, Silikat-Germanten und Aluminaten oder aus Europium – aktivierten Silikat – Germanaten oder Systemen, in denen ein Sensibilisator aus der Reihe Eu(II) und als Zweitaktivator Mn(II) zur Anwendung kommt, mit der Farbe Orange oder Orangerot oder Rot oder Tiefrot im Spektralbereich oberhalb 600 nm oder aus einem Gemisch von bis zu 8 Leuchtstoffkomponenten mit verschiedenen Emissionsbanden bestehen, deren Überlagerung ein breites Emissionskontinuum zwischen etwa 380 nm und 780 nm mit Farbtemperaturen zwischen etwa 10000 K mit einer Farbe Blauweiß und 6500 K mit der Farbe Tageslicht und einer Farbtemperatur von etwa 3000 K mit der Farbe Warmweiß bis zu einer Farbtemperatur von 2000 K mit der Farbe rötlich-gelbes Abendlicht erzeugt.

2. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus emittierenden Erdalkaliantimonaten mit der allgemeinen Formel

$\text{Me}^{\text{I}}_x \text{Me}^{\text{II}}_y \text{Sb}_a \text{O}_b \text{X}_c$ bestehen, wobei

Me^{I} = eine oder mehrere Elemente aus der Reihe Ca, Sr, Ba, Cd, Zn, Be, Mg, Eu, Mn, Sc, Y, La, Sm, Pr, Dy, Tb und

Me^{II} = eines oder mehrere Elemente aus der Reihe Li, Na, K, Rb, Cs und

X = ein oder mehrere Elemente aus der Reihe F, Cl, Br und

$x = 0$ bis 8

$y = 0$ bis 4

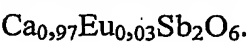
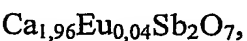
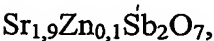
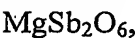
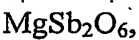
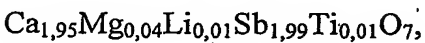
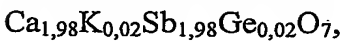
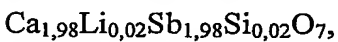
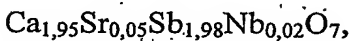
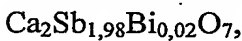
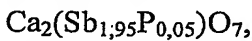
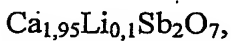
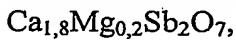
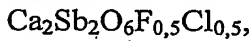
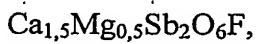
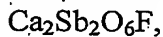
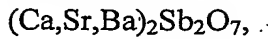
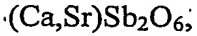
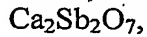
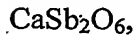
$0 < a < 16$

$0 < b < 64$

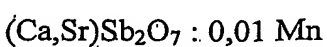
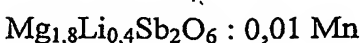
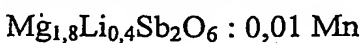
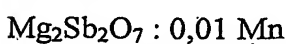
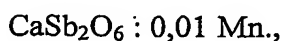
$0 \leq c \leq 4$

und Sb teilweise durch V, Nb, Ta, P, As, Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Mo, W ersetzbar ist, oder aus abgeleiteten Systemen wie den Fluoroantimonaten bestehen.

3. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den im roten Spektralbereich mit Maxima zwischen etwa 600 nm und 670 nm emittierenden Erdalkaliantimonaten mit Eigenlumineszenz bestehen:



4. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den emittierenden Mangan(IV) – aktivierten Antimonaten



Ca₂Sb₂O₆F : 0,01 Mn

Ca₂(Sb_{1,98}Si_{0,02})O₇ : 0,01 Mn

(CaSr)Sb_{1,98}Ge_{0,02}O₇ : 0,01 Mn

mit Emissionsbanden im tiefroten Spektralbereich zwischen etwa 600 nm und 700 nm oder mit einer schmalen strukturierten Emission zwischen etwa 650 und 660 nm bestehen.

5. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Mangan(IV) – aktivierten Titanaten mit der allgemeinen Formel

$\text{Me}_x^{\text{I}}\text{Me}_y^{\text{II}}\text{Ti}_{1-a}\text{O}_4\text{X}_m : \text{Mn}_z$ bestehen, wobei

Me^I = ein oder mehrere zweiwertige Kationen aus der Gruppe Ca, Sr, Ba, Eu, Be, Mg sowie Zn oder ein oder mehrere dreiwertige Kationen aus der 3. Gruppe des Periodensystems wie Sc, Y, La sowie Gd, Sm, Dy und Pr,

Me^{II} = ein oder mehrere einwertige Kationen aus der Gruppe der Alkalimetalle,

X = ein Ion von Cl und F zum Ladungsausgleich,

$0 < x \leq 4,$

$0 \leq y \leq 4,$

$0 \leq m \leq 4,$

$0 \leq a < 4,$

$0 < z \leq 0,5,$

Mn = Mangan, das in einer Wertigkeit zwischen zwei und vier in das Gitter eingebaut ist,

Ti = Titan, das ganz oder teilweise durch Zr, Hf, Si, Ge und teilweise durch B, Al, Ga, In, P, Nb, Ta, V ersetzbar ist, wobei ein entsprechender Ladungsausgleich im Kationenteilgitter oder durch den zusätzlichen Einbau von Halogen erfolgen muss:

Mg₂TiO₄,

MgZnTiO₄,

Mg_{1,8}Li_{0,4}TiO₄,

MgBeTiO₄,

CaMgTiO₄,

Sr_{1,8}Li_{0,2}TiO₄,

Mg₂Ti_{1,98}Zr_{0,02}O₄,

MgZnTi_{0,98}Si_{0,02}O₄.

6. Leuchtstoffe für LED zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus rot emittierendem, Mangan(IV) – aktivierten Silikat – Germanat oder gelborange leuchtendem, mit Mangan(II)- aktivierten Silikat – Germanat mit der allgemeinen Formel

$Me^I_x Me^II_y Ge_{1-a} O_z X_m : Mn_w$ bestehen, wobei

Me^I = ein oder mehrere zwei- und / oder dreiwertige Metalle aus der 2. oder 3. Gruppe des Periodensystems und / oder ein oder mehrere Lanthanoidion aus der Gruppe Eu, Pr, Sm, Gd, Dy,

Me^{II} = ein und mehrere einwertige Kationen,

X = ein oder mehrere Anionen der Elemente Cl und F,

$0 < w \leq 0,5$,

$0 < x \leq 28$,

$0 \leq y \leq 14$,

$0 \leq m \leq 20$,

$0 \leq a < 1$,

$0 < z \leq 48$,

und Ge sich ganz oder teilweise durch Si, Zr, Ti substituieren und / oder teilweise durch B, Al, Ga sowie P, V, Nb, Ta, W, Mo ersetzen lässt:

$Ca_2Si_{0,9}Ge_{0,1}O_4 : 0,005 Mn$,

$Mg_2Si_{0,5}Ge_{0,5}O_4 : 0,005 Mn$,

$CaSrSi_{0,1}Ge_{0,9}O_4 : 0,003 Mn$,

$MgZnSiO_4 : 0,003 Mn$,

$MgSiO_3 : 0,005 Mn$,

$CaMgSi_{0,95}Ge_{0,05}O_4 : 0,003 Mn$,

$Mg_{28}Ge_{9,45}Si_{0,55}O_{48} : 0,005 Mn$,

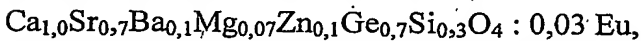
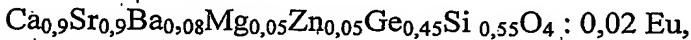
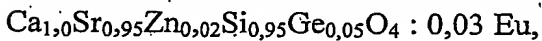
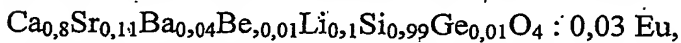
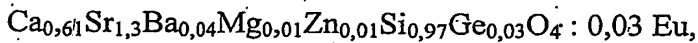
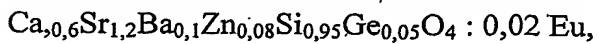
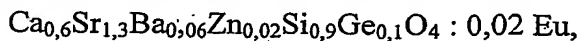
$Mg_{28}Ge_9SiO_{48} : 0,005 Mn$,

$Mg_{28}Ge_{7,2}Si_{0,3}O_{38}F_{10} : 0,003 Mn$,

$Mg_{24}Zn_4Ge_{6,5}SiO_{38}F_{10} : 0,005 Mn$.

7. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hohen Farbwiedergabe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus orange bis orangerote

emittierenden Europium – aktivierten Silikat – Germanaten mit einem breitbandigen Emissionsspektrum von 588 nm bis 610 nm bestehen:



8. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus rot leuchtenden, mit Mangan(IV)-aktivierten Aluminaten oder orange leuchtenden, mit Mangan(II)-aktivierten Aluminaten mit der allgemeinen Formel

$\text{Me}_x^I \text{Me}_y^{\text{II}} \text{Al}_m \text{O}_n$: Mn mit einfacher Spinellstruktur bis hin zu hexagonalen Strukturen bestehen,

wobei Me^I = ein oder mehrere Elemente aus der 2. oder 3. Gruppe des Periodensystems und / oder ein oder mehrere Lanthanoidionen aus der Gruppe Eu, Pr, Sm, Gd, Dy, Ce,

Me^{II} = ein oder mehrere einwertige Kationen,

$$0 \leq x \leq 8,$$

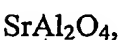
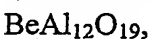
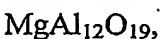
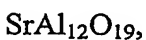
$$0 \leq y \leq 4,$$

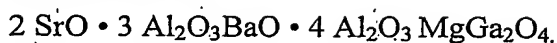
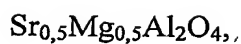
$$0 < m \leq 16,$$

$$0 < n \leq 27,$$

$$0 < z \leq 0,5,$$

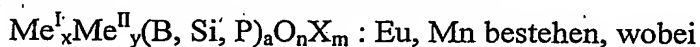
Al sich ganz oder teilweise durch B und / oder Ga und / oder teilweise durch P, V, Nb, Ta, Si, Ge, W, Mo ersetzen lässt:





9. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1, 6 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Europium-Mangan doppelt aktivierten Leuchtstoffen bestehen, wobei die gelb bis rot erfolgende Emission des Mangan(II)-Ions als getrennte Emissionsbande oder Schulter im langwelligen Bereich der Primäremission durch einen Primäraktivator, dessen Emissionsbande wenigstens eine charakteristische Anregungsbande des Mangans(II) überlappt, sensibilisiert ist und die Eu-Emission im blauen bis grünen Spektralbereich erfolgt.

10. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1 und 9, dass sie aus Borat-Silikat-Phosphat, aktiviert mit Europium und Mangan mit der allgemeinen Formel



Me^{I} = ein oder mehrere Elemente aus der 2. und / oder 3. Gruppe des Periodensystems und / oder ein oder mehrere Lanthanoidionen aus der Gruppe Eu, Pr, Sm, Gd, Dy, Ce,

Me^{II} = ein oder mehrere einwertige Kationen,

$\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Br},$

$$0 \leq x \leq 10,$$

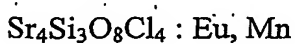
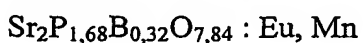
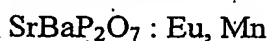
$$0 \leq y \leq 12,$$

$$0 < a \leq 6,$$

$$0 < n \leq 24,$$

$$0 \leq m \leq 16,$$

B sich ganz oder teilweise durch P, Si, Ga, Al und teilweise durch V, Nb, Ta, Ge, W, Mo ersetzen lässt:



$\text{Ba}_3\text{Mg}(\text{Si},\text{P},\text{Ge})_2\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$(\text{Sr},\text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$(\text{Ba},\text{Ca},\text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}, \text{Mn}$

5 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaCl}_2 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$\text{Ba}_{1,3}\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Si}_{1,9}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$\text{Ba}_{2,8}\text{MgSi}_{1,8}\text{Ge}_{0,2}\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$\text{Sr}_2\text{ZnSi}_{1,6}\text{Ge}_{0,4}\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$\text{Ba}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ge}_{1,2}\text{Si}_{0,8}\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Mn}$

10 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$\text{BaZrO}_3 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$\text{Ba}_3\text{P}_2\text{O}_8 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$\alpha - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}, \text{Mn}$

$\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16} : \text{Eu}, \text{Mn}$

15 $\text{Ba}_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}, \text{Mn}$

11. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass durch Kombination der vom Leuchtstoff emittierten Strahlung mit der primären Strahlung eines lichtemittierenden Elementes, welches als Halbleiterelement oder als Gasentladungslampe ausgeführt sein kann, weißes Licht mit der Farbwiedergabestufe Ia und mit einem Farbwiedergabeindex $R_a > 90$ erzeugt wird und somit dieses Element auch als Hintergrundbeleuchtungseinrichtung, in der Wohnraum- und Möbelbeleuchtung, in der Fotografie und Mikroskopie, in der Medizintechnik, bei der Beleuchtungstechnik in Museen und weiterhin dort eingesetzt werden kann, wo es auf eine möglichst farbgetreue Wiedergabe ankommt.

12. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie allein oder im Gemisch mit anderen Leuchtstoffen als Schicht in einem lichtemittierenden Element aufgebracht sind, wobei durch die Kombination der Primärstrahlung des lichtemittierenden Elementes mit

der emittierten Strahlung der Schicht der Leuchtstoffe weißes Licht der Farbwiedergabestufe Ia erzeugt wird.

- 5 13. Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als lichtemittierendes Element eine LED mit einer Primärstrahlung im ultravioletten Spektralbereich oberhalb 300 nm oder im violetten oder blauen Spektralbereich oberhalb 380 nm verwendet ist.

Zusammenfassung

Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe

Die Erfindung betrifft Leuchtstoffe zur Konversion der ultravioletten oder blauen Emission eines lichtemittierenden Elementes in sichtbare weiße Strahlung mit sehr hoher Farbwiedergabe und einem Ra bis zu 99.

Die Leuchtstoffe bestehen aus einer emittierenden Komponente, gebildet aus Feststoffsystemen der Erdalkaliantimonate und abgeleiteten Systemen wie den Fluoroantimonaten, die eine rote Eigenlumineszenz aufweisen, oder aus Mangan (IV) aktivierten sauerstoffdominierten Leuchtstoffsystemen oder aus Europium – aktivierten Silikat – Germanaten oder Systemen, in denen ein Sensibilisator aus der Reihe Eu(II) und als Zweitaktivator Mn(II) zur Anwendung kommt, mit der Farbe Orange oder Orangerot oder Rot oder Tiefrötlich im Spektralbereich oberhalb 600 nm oder aus einem Gemisch von bis zu 8 Leuchtstoffkomponenten mit verschiedenen Emissionsbanden, deren Überlagerung ein breites Emissionskontinuum zwischen etwa 380 nm und 780 nm mit Farbtemperaturen zwischen etwa 10000 K mit einer Farbe Blauweiß und 6500 K mit der Farbe Tageslicht und einer Farbtemperatur von etwa 3000 K mit der Farbe Warmweiß bis zu einer Farbtemperatur von 2000 K mit der Farbe rötlich-gelbes Abendlicht erzeugt.

Anwendungsgebiet der Erfindung ist die optoelektronische Halbleitertechnik und die Beleuchtungstechnik. Der Einsatzort dieser weißes Licht emittierenden Elemente mit den erfindungsgemäßen Leuchtstoffen ist vor allem dort, wo es auf eine möglichst originalgetreue Farbwiedergabe ankommt.

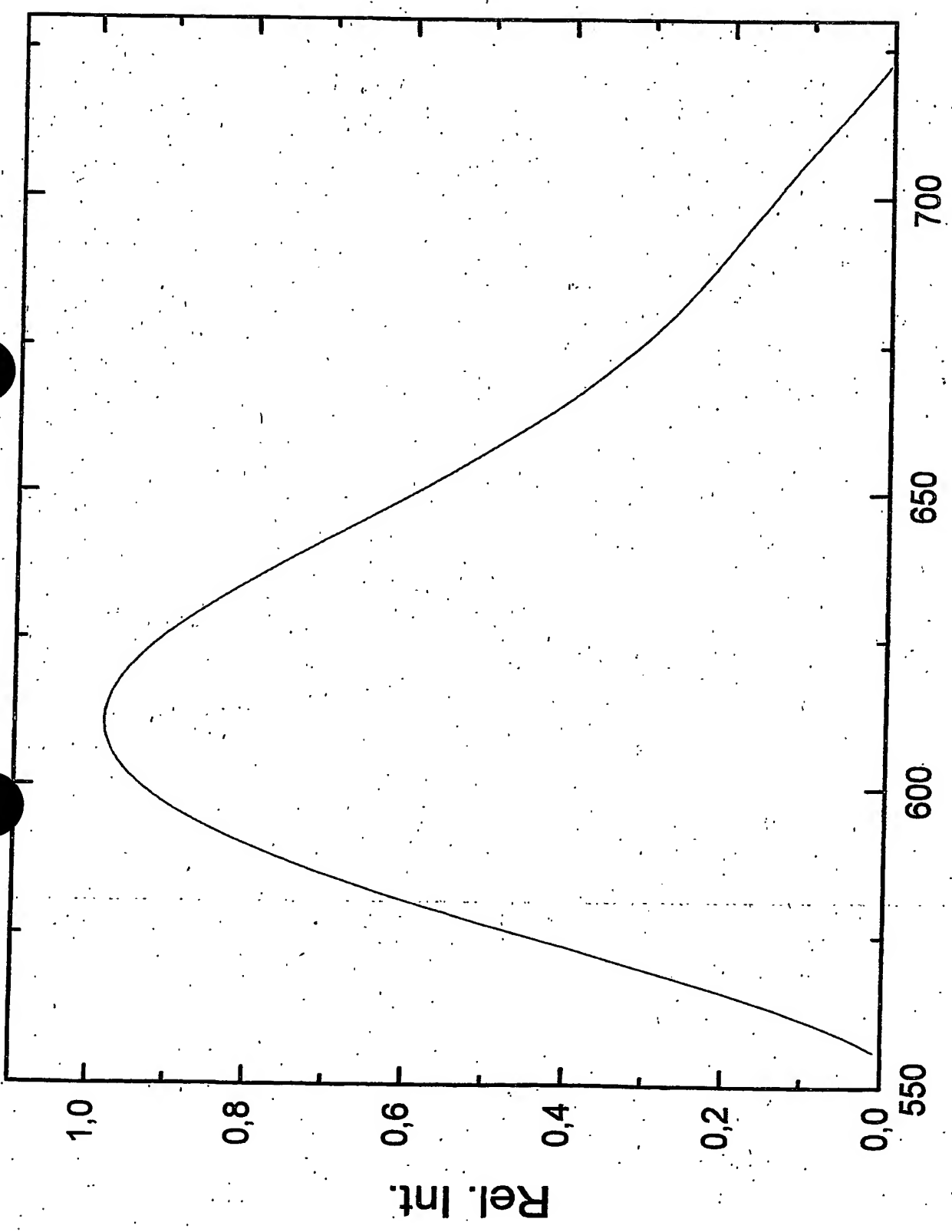
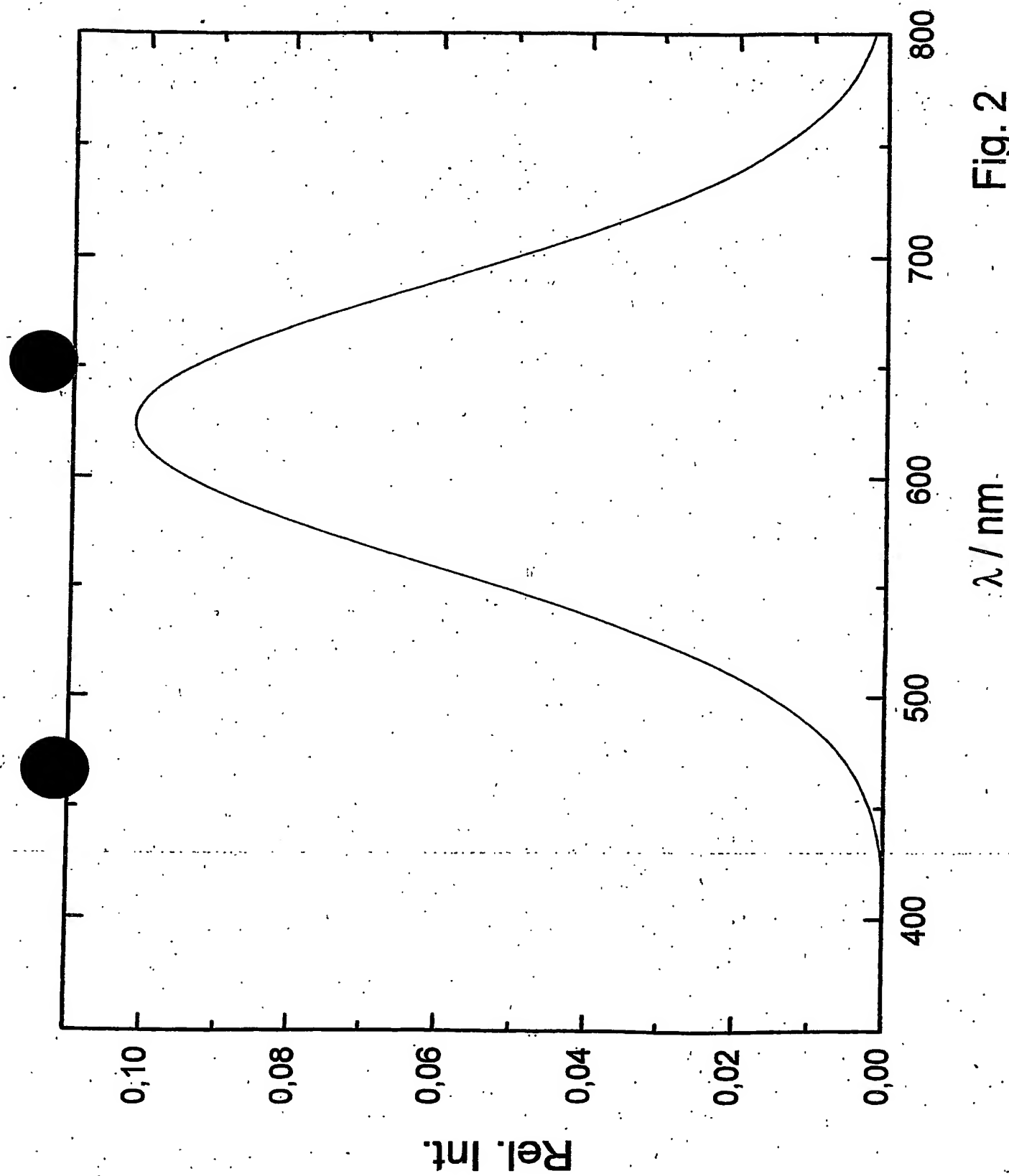


Fig. 1



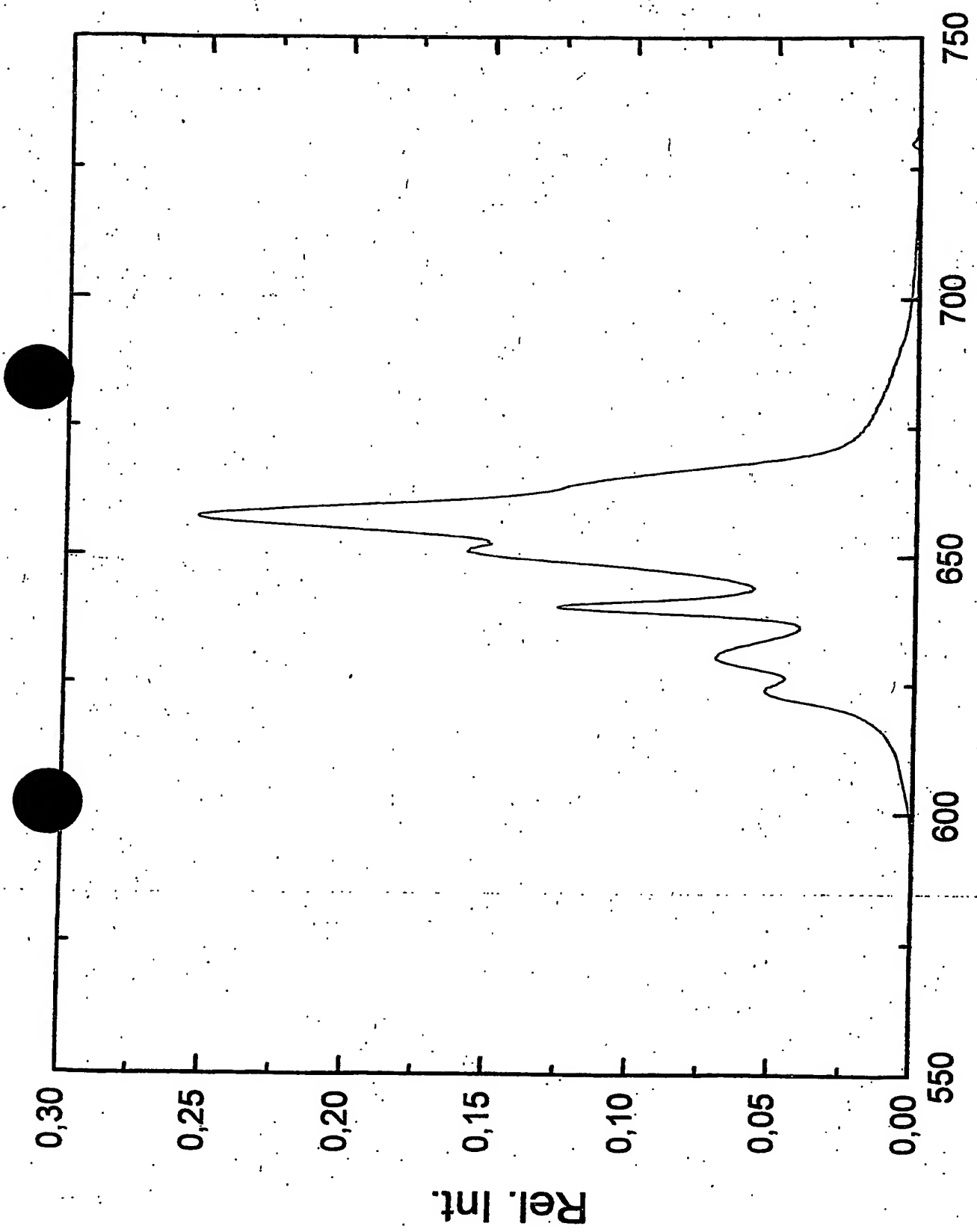


Fig. 3

201200

34

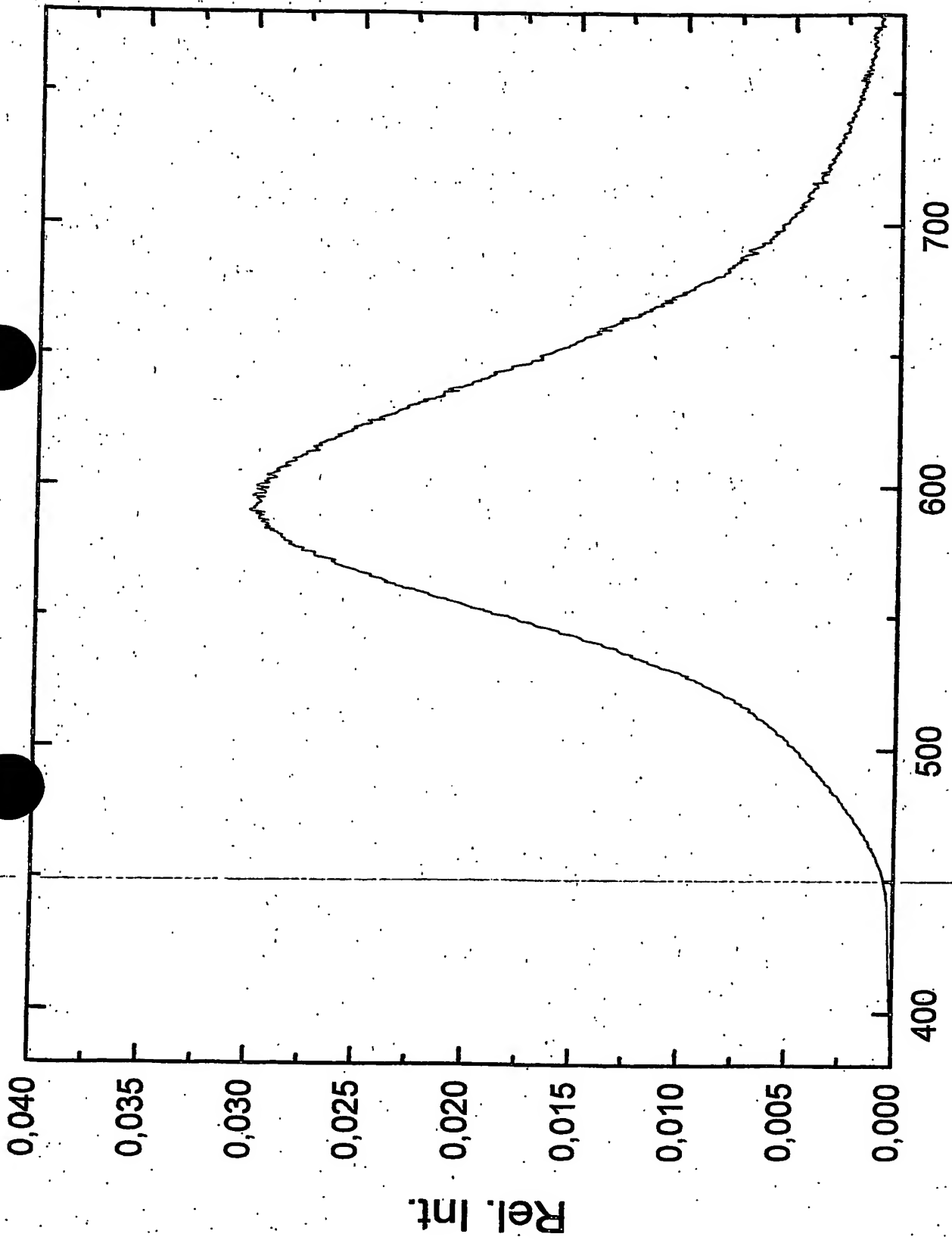


Fig. 5

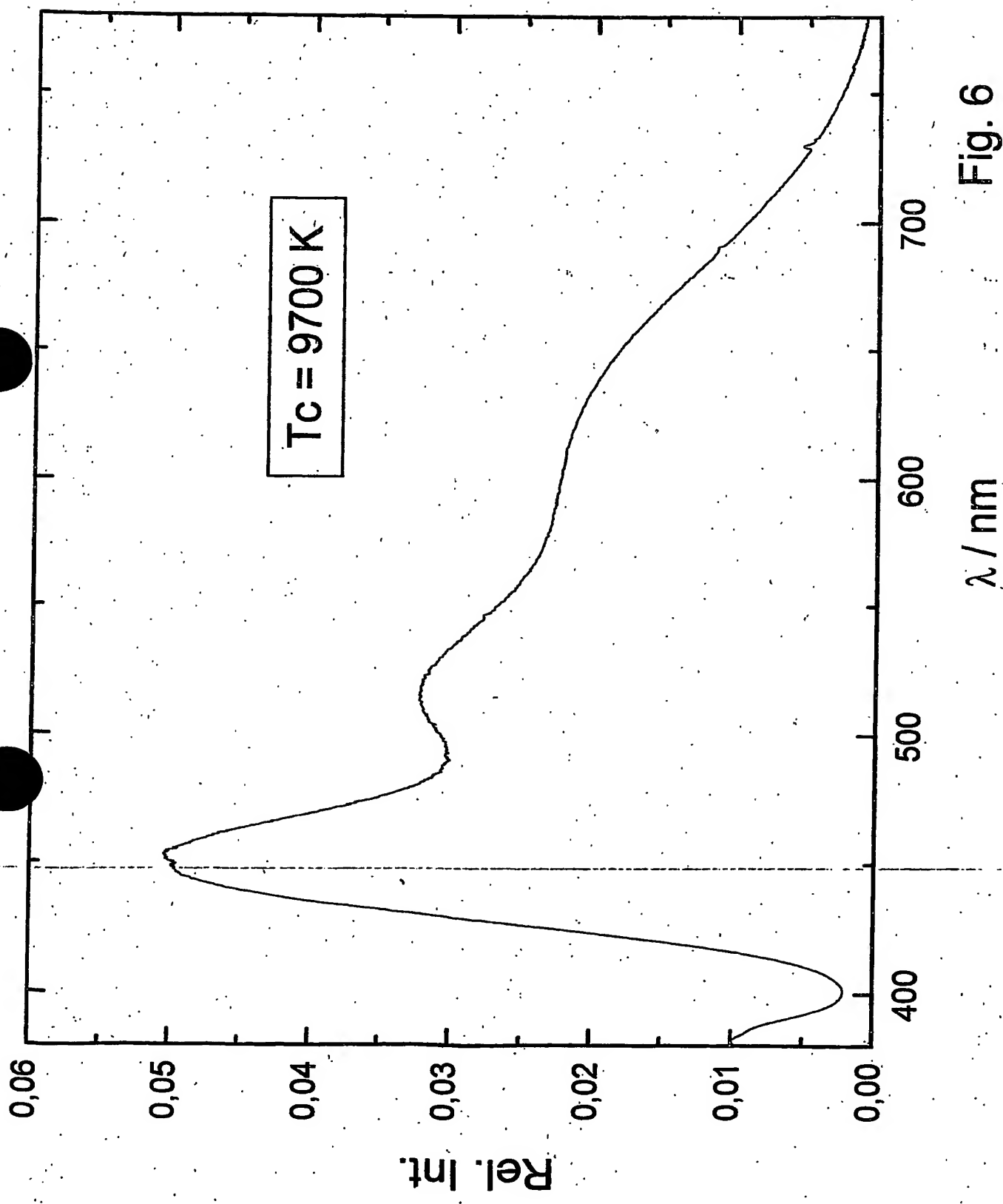
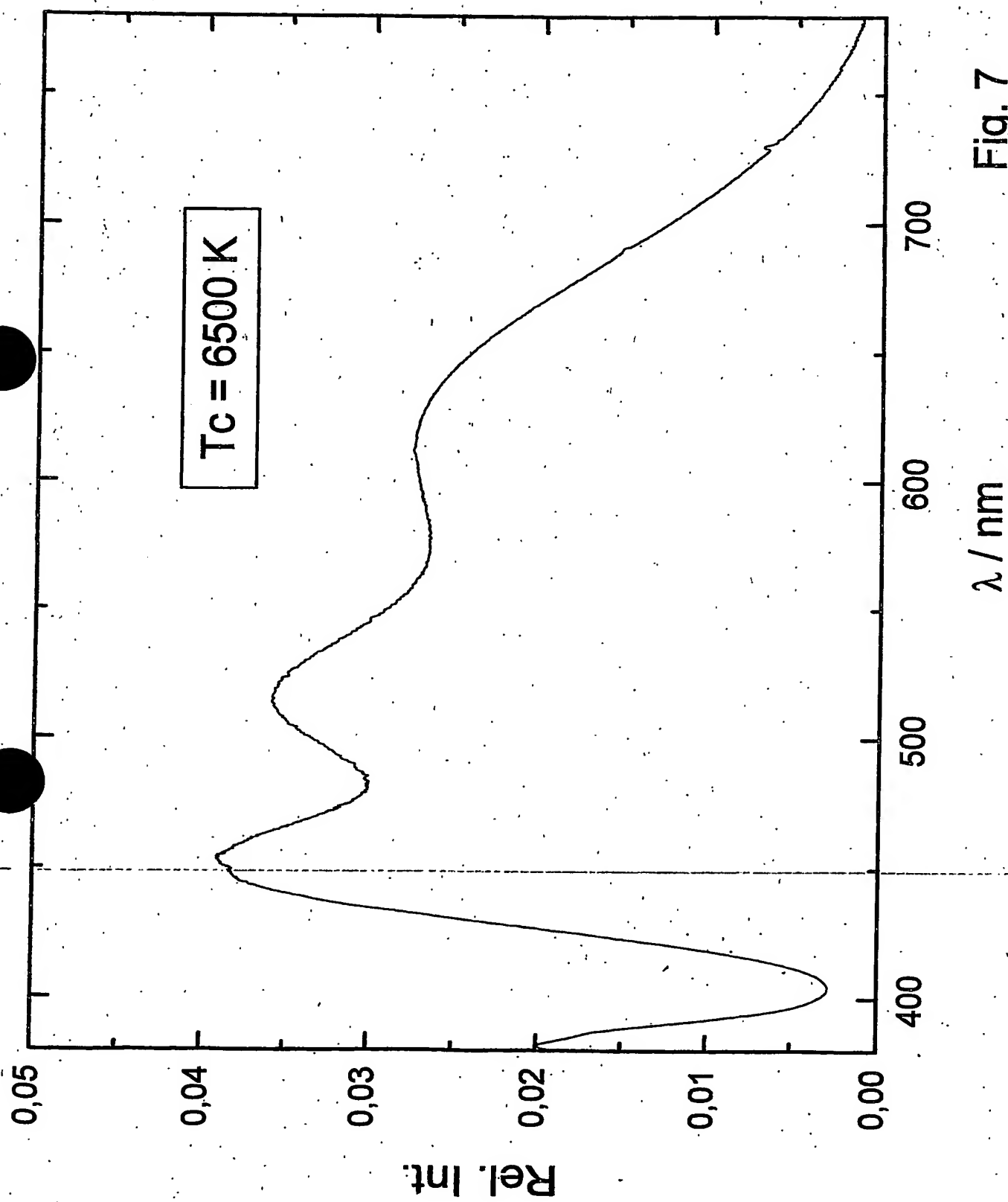


Fig. 6

D D D D



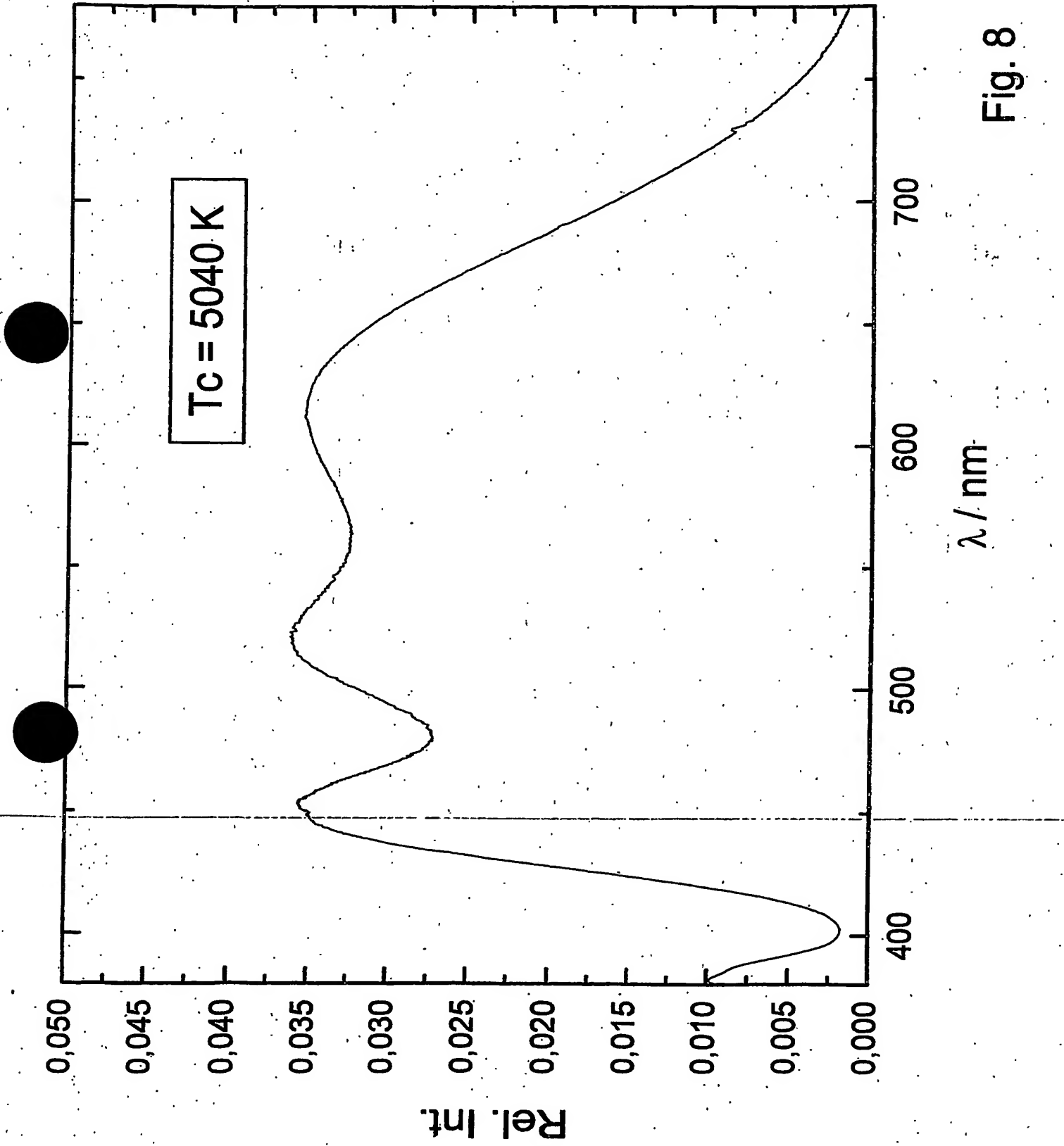


Fig. 8

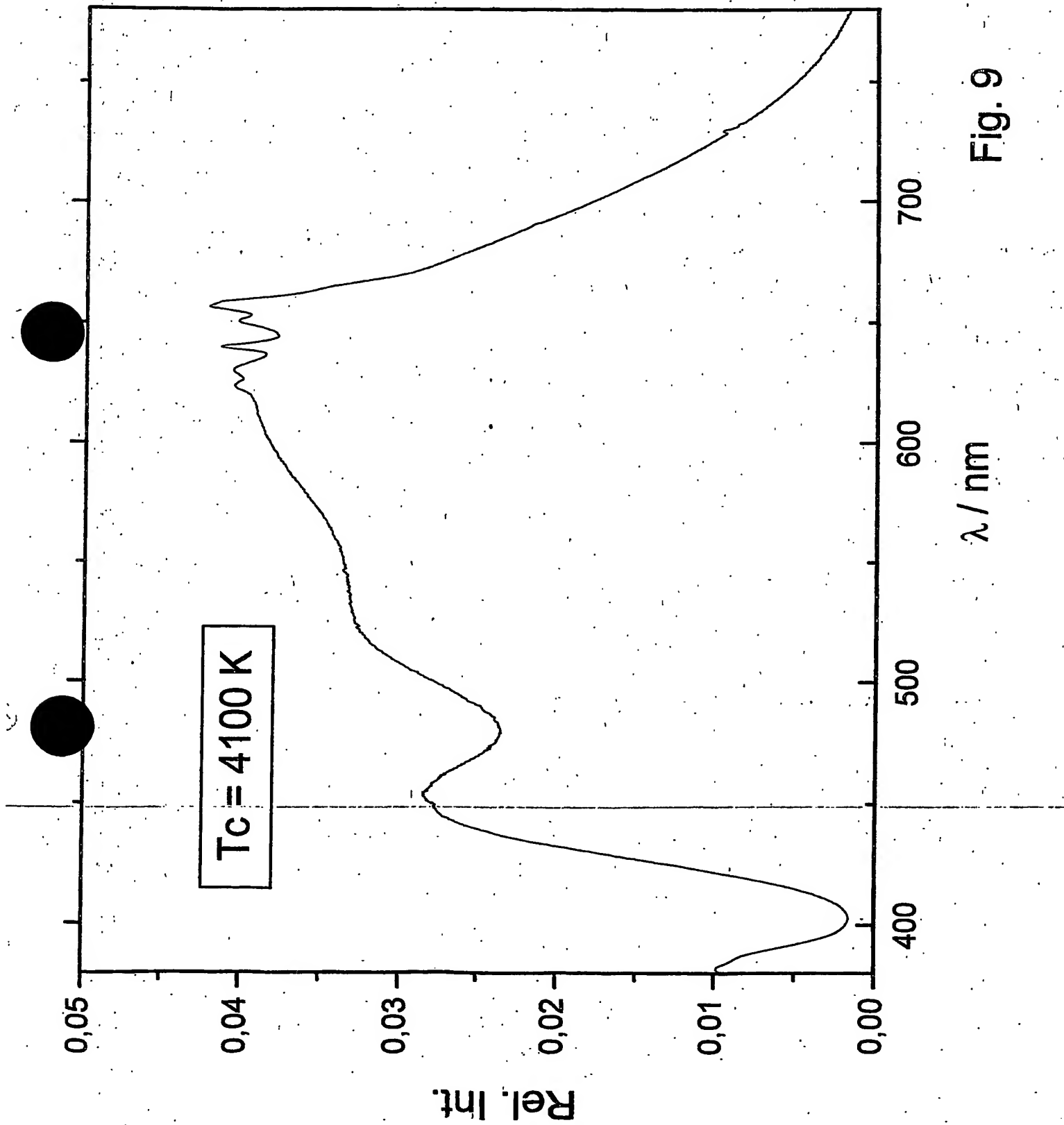


Fig. 9

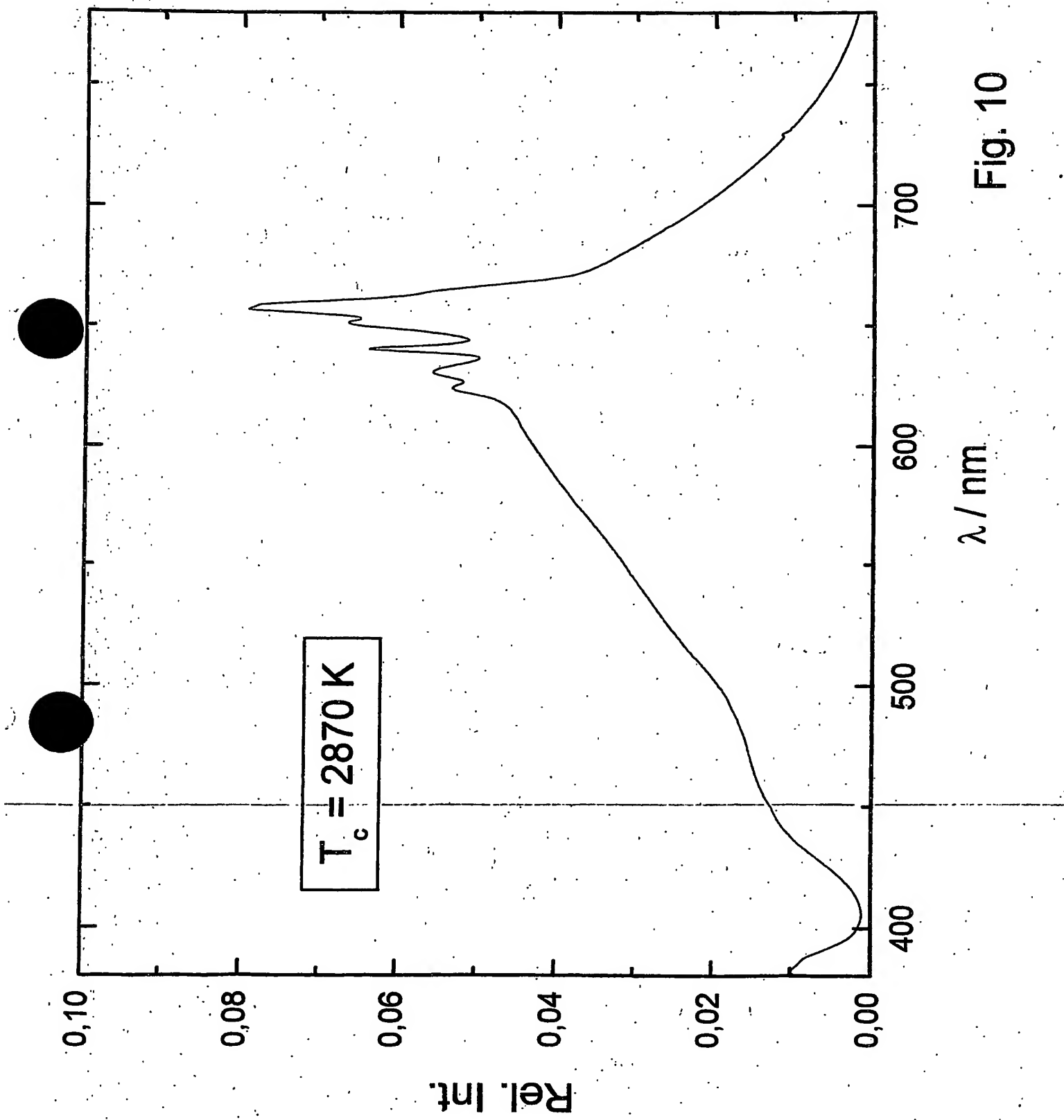


Fig. 10

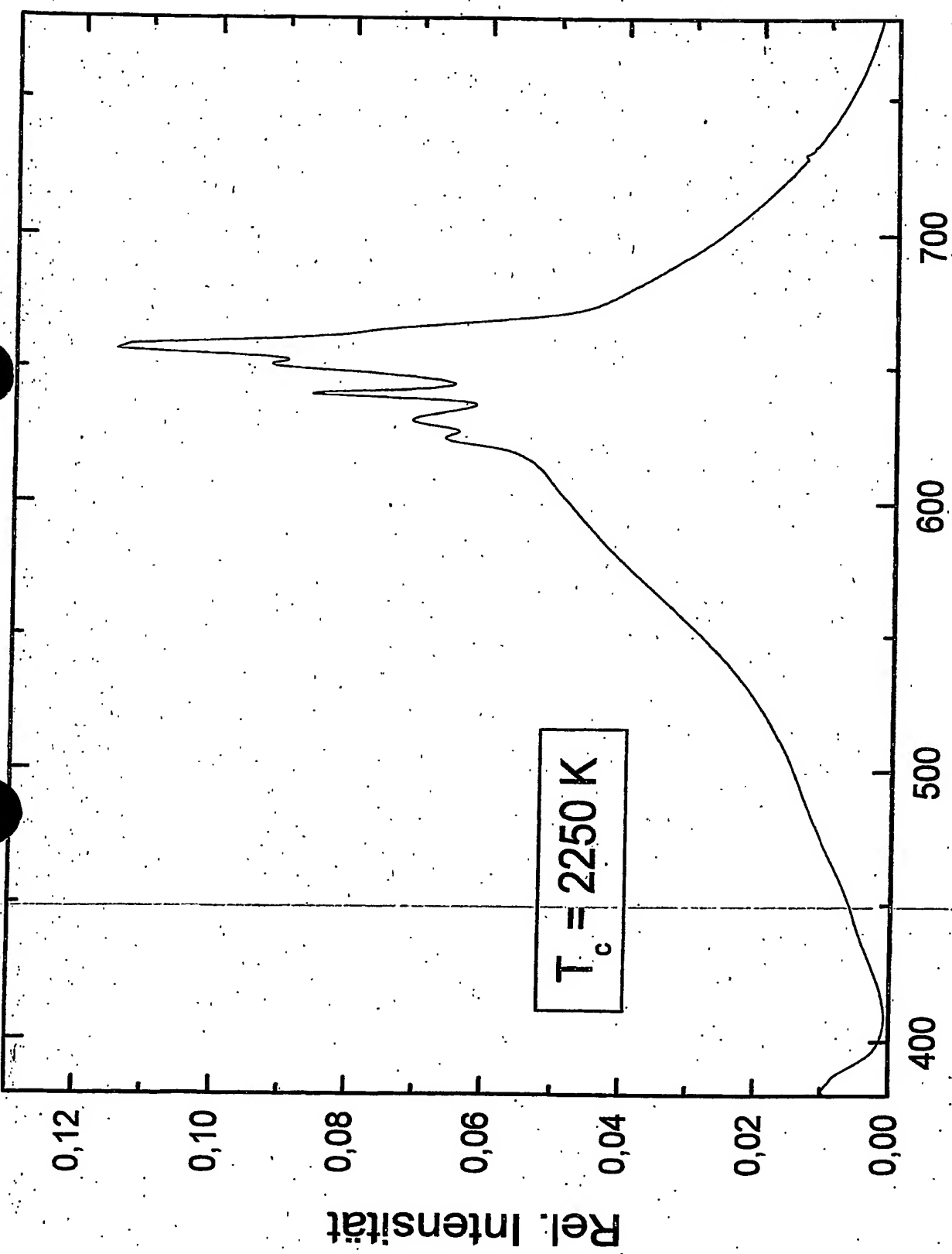


Fig. 11

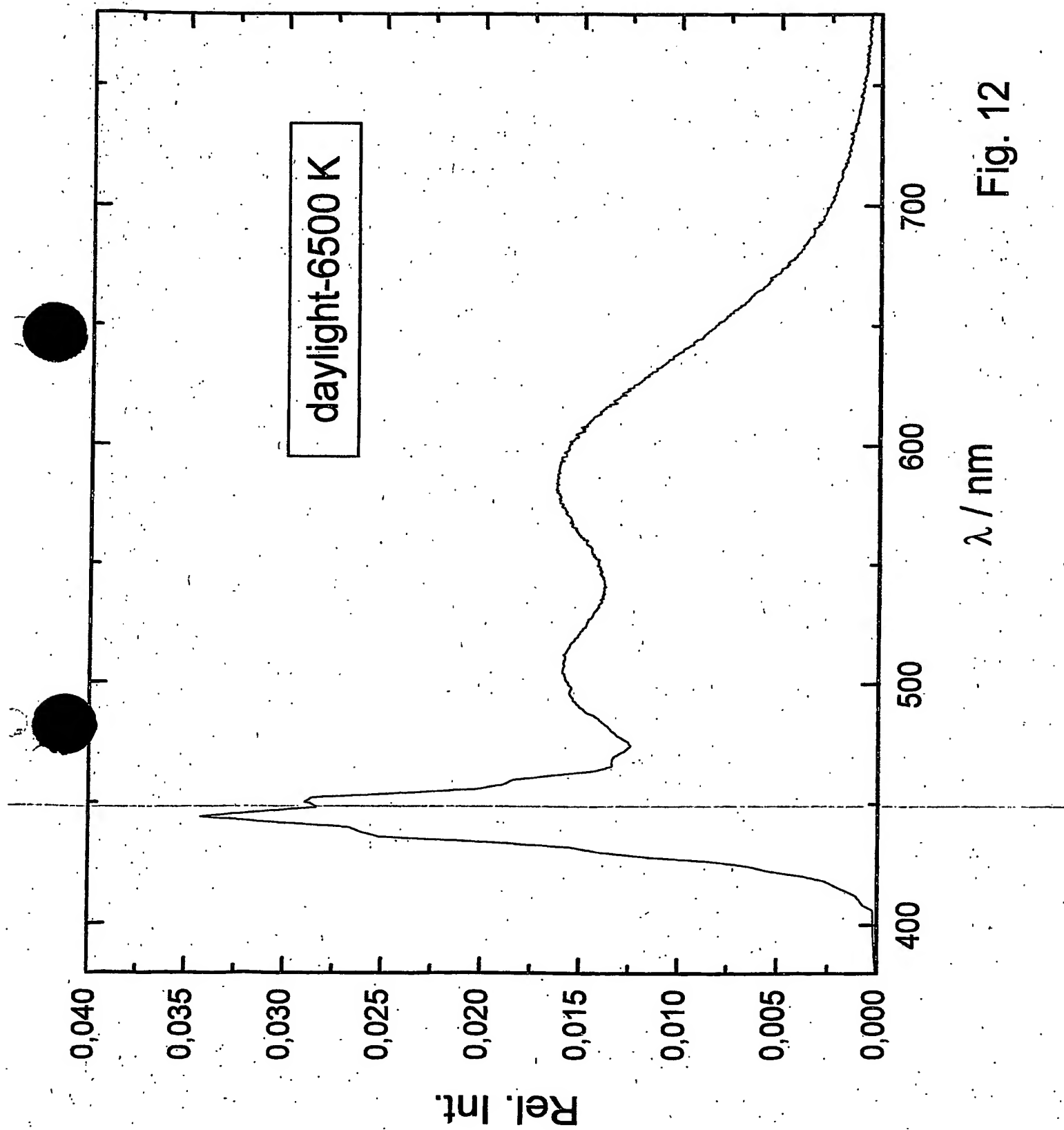


Fig. 12